

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330644

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 C 3/06

識別記号

F I  
C 0 9 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-140127

(22) 出願日 平成9年(1997)5月29日

(71) 出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(71) 出願人 594166535

中塚 勝人

宮城県仙台市太白区茂庭台4丁目3番5の1403

(72) 発明者 新子 貴史

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 中塚 勝人

宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の1403号

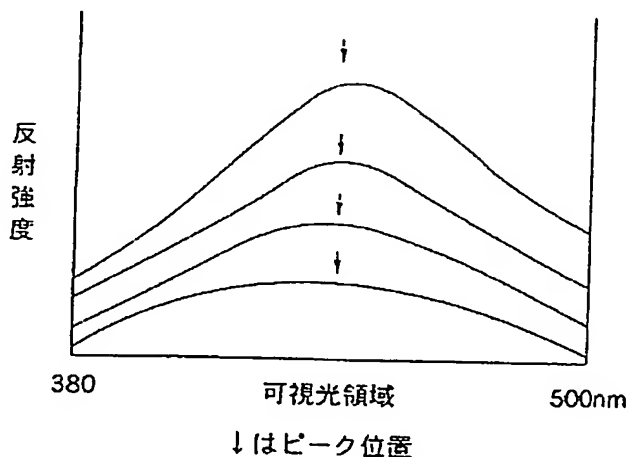
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ブルー色系顔料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 鮮明なブルー色系の色調を有し、かつ特定の優れた複合した機能を果たし得る顔料および、その顔料の効率的、高精度の製造方法を提供する。

【解決手段】 基体粒子の表面に屈折率の大きい被膜と小さい被膜とが隣合って積層する複数の被膜層を有し、かつ、被覆層が380～500nmの間にピークを有する反射スペクトルを示すことを特徴とし、多層膜の形成において該基体粒子及び被膜層の屈折率、反射スペクトルを前記条件に設定することを特徴とする製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体粒子の表面に屈折率の大きい被膜と小さい被膜とが隣合って積層した複数の被膜層を有し、380～500nmの間にピークを有する反射スペクトルを示すことを特徴とするブルー色系顔料。

【請求項 2】 基体粒子の屈折率が該基体表面と接する第 1 層被膜の屈折率よりも大きい場合には偶数層の被膜を有し、基体粒子の屈折率が該第 1 層被膜の屈折率よりも小さい場合には奇数層の被膜を有することを特徴とする請求項 1 記載のブルー色系顔料。

【請求項 3】 基体粒子が無機物であることを特徴とする請求項 1 記載のブルー色系顔料。

【請求項 4】 基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有するブルー色系顔料の製造方法において、該基体粒子の表面に屈折率の大きい被膜と小さい被膜とが隣合って積層する複数の被膜層を形成し、380～500nmの間にピークを有する反射スペクトルを示す様に該基体粒子及び被膜層の条件を設定することを特徴とするブルー色系顔料の製造方法。

【請求項 5】 基体粒子の屈折率が該基体表面と接する第 1 層被膜の屈折率よりも大きい場合には偶数層の被膜を形成し、基体粒子の屈折率が該第 1 層被膜の屈折率よりも小さい場合には奇数層の被膜を形成することを特徴とする請求項 4 記載のブルー色系顔料の製造方法。

【請求項 6】 基体粒子を無機物とすることを特徴とする請求項 4 記載のブルー色系顔料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はブルー色系顔料およびその製造方法に関するものであり、インキ用、プラスチック・紙用フィラー、磁性トナー、インクジェットプリンターインク等多種の目的に用いられるブルー色系顔料およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】本発明者らは先に、ある粉体粒子だけが備える性質のほかに別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を提供するために、該粉体粒子を基体として、その表面に、均一な0.01～20μmの厚みの、金属酸化物膜等を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。また、本発明者らは前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明した（特開平7-90310号公報）。

【0003】これらの粉体を製造するには、基体の表面に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金属アルコキシド溶液中に前記の基体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記基体上に金属酸化物膜を生成させる方法

を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

【0004】また、本発明者らは粉体粒子を基体として、その表面に金属酸化物膜等の多層膜被膜を有する前記粉体は、その多層膜の物質の組み合わせ、屈折率および膜厚を制御することにより、多層膜の反射光干渉波形を調整し、顔料等の着色粉体となり得ることを見出した（WO96/28269）。

## 10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、目的とする特定の色調を有する着色粉体を得る技術については明確な開示がなされていなく、従来の方法では、鮮やかなブルー系の色を呈する多層膜被膜粉体の色を発色させるための条件範囲が明確でなかった。例えば、ブルー色は、光の3原色の一つであり、また人に対して心理的に清潔感、清涼感、安心感を与える重要な色素である。このようなブルー系の色調を有し、かつ特定の機能を有する顔料粉体を得ることは産業上大いに意義のあることである。従って、本発明の目的は、上述のように、粉体粒子を基体として、その表面に金属酸化物膜等の多層膜被膜を形成する方法において、産業上有用である鮮やかなブルー系の色調を有し、かつ特定の優れた複合した機能を果たし得る顔料および、その顔料の効率的、高精度の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、多層膜被膜粉体を形成する際、膜の組合せ、それぞれの膜の厚さ、さらにそれらを制御する方法を改良することにより、従来より、極大反射率が高く、分光反射波形の振幅の大きい粉体が得られ、粉体自身の色が向上し、特に、膜設計において、チタニアとシリカの交互膜の各層を形成した際にみられる極大値の波長の範囲を、特定の範囲に限定した時、鮮やかなブルー系の粉体が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) 基体粒子の表面に屈折率の大きい被膜と小さい被膜とが隣合って積層した複数の被膜層を有し、380～500nmの間にピークを有する反射スペクトルを示すことを特徴とするブルー色系顔料。

(2) 基体粒子の屈折率が該基体表面と接する第 1 層被膜の屈折率よりも大きい場合には偶数層の被膜を有し、基体粒子の屈折率が該第 1 層被膜の屈折率よりも小さい場合には奇数層の被膜を有することを特徴とする前記 (1) のブルー色系顔料。

(3) 基体粒子が無機物であることを特徴とする前記 (1) のブルー色系顔料。

【0008】(4) 基体粒子の表面に複数の屈折率の異なる被膜層を有するブルー色系顔料の製造方法におい

て、該基体粒子の表面に屈折率の大きい被膜と小さい被膜とが隣合って積層する複数の被膜層を形成し、380～500nmの間にピークを有する反射スペクトルを示す様に該基体粒子及び被膜層の条件を設定することを特徴とするブルー色系顔料の製造方法。

(5) 基体粒子の屈折率が該基体表面と接する第1層被膜の屈折率よりも大きい場合には偶数層の被膜を形成し、基体粒子の屈折率が該第1層被膜の屈折率よりも小さい場合には奇数層の被膜を形成することを特徴とする前記(4)のブルー色系顔料の製造方法。

(6) 基体粒子を無機物とすることを特徴とする前記

(4)のブルー色系顔料の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】前記基体粒子の表面上に金属酸化物および金属膜等を複数層とする場合において、前記被覆膜(基体粒子を被覆し、光干渉に關与する膜の層)の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式(1)を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 $n$ と380～500nmの間にある可視光の波長の4分の1の整数 $m$ 倍に相当する厚さ $d$ を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、380～500nmの間にある波長 $\lambda$ の光(フレネルの干渉反射を利用したもの)が反射または吸収される。

$$nd = m\lambda / 4 \quad (1)$$

【0010】この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする380～500nmの間の波長に対し、式

(1)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する被膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる被膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより380～500nmの間に反射ピークを有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず核となる基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

【0011】膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の膜厚を設計する。例えば、図1に示すように各単位被膜の反射波形のピーク位置を380～500nmの範囲に精密に合わせると、染料や顔料を用いずともブルー系の単色の着色粉体とすることができる。

【0012】ただし、実際の基体の場合、基体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子の形状が平行平板状である場合には、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式(1)の $n$ を次の式

(2)の $N$ に置き換えた条件で設計する。特に、基体の形状が平行平板状である場合でも金属膜が含まれる場合

には、式(2)の金属の屈折率 $N$ に減衰係数 $\kappa$ が含まれる。なお、透明酸化物(誘電体)の場合には $\kappa$ は非常に小さく無視できる。

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

この減衰係数 $\kappa$ が大きいと、膜物質および基体物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

【0013】これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特にブルー系に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

【0014】さらに、基体表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークが最終目的膜数で目標波長である380～500nmの範囲になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

【0015】球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図1のようにブルー系に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。特に基体粒子表面への被膜形成の場合、基体粒子表面とすべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。さらに、基体粒子表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークが最終目的膜数で380～500nmの範囲の目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出さねばならない。

【0016】不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。上記の多層膜を構成する各単位被膜のピーク位置は各層の膜厚により調整することができ、膜厚は基体粒子の表面に金属酸化物等の固相成分を形成させる被覆形成条件中、原料組成、固相析出速度および基体量などを制御することにより、精度良く膜厚を制御でき、均一な厚さの被膜を形成することができ、所望のブルー系に着色することができる。以上の

ように、反射ピークが最終目的膜数で380～500nmの範囲の目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、ブルー色系の粉体を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各単位被膜の膜厚を制御することにより多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉体を所望のブルー色系に鮮やかに着色することができる。

【0017】以下、本発明のブルー色系顔料およびその製造方法について詳細に説明する。本発明のブルー系顔料及びその製造方法において、その金属酸化物膜等を形成させる対象となる基体粒子は、特に限定されず、金属を含む無機物でも、有機物でもよく磁性体、誘電体、導電体および絶縁体等でもよい。基体が金属の場合、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。また、その粉体の基体が金属化合物の場合には、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属フッ化物、金属炭酸塩、金属磷酸塩などを挙げることができる。

【0018】さらに、基体粒子として、金属以外では、半金属、非金属の化合物、特に酸化物、炭化物、窒化物であり、シリカ、ガラスビーズ等を使用することができる。その他の無機物としてはシラスパルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、合成雲母、白雲母など雲母類、カオリン等を用いることができる。

【0019】有機物としては、樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破碎の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。

【0020】基体の形状としては、球体、亜球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉砕物

のような全く不定形な粉体も使用可能である。これらの基体は、粒径については特に限定するものでないが、0.01μm～数mmの範囲のものが好ましい。また、基体粒子の比重としては、0.1～10.5の範囲のものが用いられるが、流動性、浮遊性の面から0.1～5.5が好ましく、より好ましくは0.1～2.8の範囲である。基体の比重が0.1未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済である。

【0021】本発明の顔料粉体において、比重0.1～10.5の基体粒子の表面に形成される複数の被膜層（基体粒子を被覆する膜の層）は、それらの屈折率が互いに異なるものであることが必要であり、それらの被膜層を構成する材料は無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することが望ましい。

【0022】被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛などこれらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの金属フッ化物、鉄窒化物などの金属窒化物、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、磷酸カルシウムなどの金属磷酸塩、金属炭化物などが挙げられる。

【0023】被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

【0024】被膜層を構成する有機物としては、核を構成する上記の有機物と同一でも異なってもよく、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

【0025】このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で、顔料や塗料の種類、目的、被塗布物などに応じて適宜選択することが必要である。

【0026】その膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜（樹脂膜）を形成する場合

a. 液相中での重合法

基体粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。

b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

【0027】(2) 無機金属化合物膜を形成する場合

a. 液相中での固相析出法

基体となる粒子を金属アルコキシド溶液中に分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、その粒子の上に金属酸化物膜を形成する方法が好ましく、緻密な金属酸化物膜を形成することができる。また、金属塩水溶液の反応により粒子の上に金属酸化物膜等を形成することができる。

b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

(3) 金属膜あるいは合金膜を形成する場合

a. 液相中での金属塩の還元法

金属塩水溶液中で金属塩を還元して金属を析出させて金属膜を形成する、いわゆる化学メッキ法が使用される。

b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

金属の真空蒸着などにより、粒子の表面に金属膜を形成することができる。

【0028】次に一例として、本発明において、高い屈折率の物質と低屈折率の物質の交互多層膜を形成する具体的方法を以下に説明する。屈折率の高い被膜を形成するには、例えば、チタンあるいはジルコニウムなどのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の基体粒子を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、基体表面に高屈折率膜として酸化チタン膜あるいは酸化ジルコニウム膜等を形成する。その後、粉体を固液分離し真空乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては、真空加熱乾燥、真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、雰囲気調整しながら不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。熱処理は酸化しない被膜組成物は空気中で、酸化し易い被膜組成物については不活性雰囲気中で150～1100℃（基体が無機粉体の場合）または150～500℃（基体が無機粉体以外の場合）で1分～3時間熱処理する。

【0029】続いてケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの、酸化物になったときに低屈折率となる金属アルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の高屈折率膜を形成した粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、粉体表面に低屈折率膜として酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウム等の膜を形成する。その後、粉体を固液分離し真空乾燥後、前記と同様に熱処理を施す。この操作により、基体粒子の表面に高屈折率の被膜と低屈折率の被膜が2層に有する粉体が得られる。さらに、この被膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の被膜をその表面上に有する

粉体が得られる。その際、前記したように、高屈折率の被膜と低屈折率の被膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する粉体が得られる。

【0030】本発明においては、基体粒子の上に金属酸化物等の膜を被覆した後、その形成された金属酸化物膜を熱処理して、膜を構成する金属酸化物の密度を高めることにより、膜の屈折率を上げ、高い屈折率の金属酸化物膜と低い屈折率の金属酸化物膜との差を大きくしさらに粒径を小さくするものである。また、その熱処理は、金属酸化物膜を被覆した毎に行ってもよいし、また金属酸化物膜を被覆し、その上に金属酸化物膜を順次被覆した後に行ってもよい。さらに、加水分解後に、乾燥することなく、次の被覆処理を行ってもよいし、乾燥した後、次の被覆処理を行ってもよい。

【0031】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

【0032】実施例1（多層膜被覆粉体の製造）

1層目：シリカコーティング

BASF製カーボニル鉄粉（平均粒径1.8μm）10gをエタノール100ml中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにシリコンエトキシド6gとアンモニア水（29%濃度）6gを添加し、攪拌しながら2時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、50nmになるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃で3時間乾燥した。乾燥後回転式チューブ炉を用いて加熱処理を650℃で30分間施し、シリカコート粉体A<sub>1</sub>を得た。得られたシリカコート粉体A<sub>1</sub>の分散状態は非常に良かった。

【0033】2層目：チタニアコーティング

加熱処理後再度、得られたシリカコート粉体A<sub>1</sub> 10gに対しエタノール200mlを加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を55℃に保持した。これにチタンエトキシド5gを加え攪拌する。これにエタノール30mlと水8.0gの混合溶液を60分間かけて滴下した後、2時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、50nmになるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃で3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を650℃で30分間施し、シリカ・チタニアコート粉体A<sub>2</sub>を得た。得られたシリカ・チタニアコート粉体A<sub>2</sub>は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。シリカ・チタニアコート粉体A<sub>2</sub>は鮮やかな青色であった。得られたブルー系色の粉は球状で、磁場10kOeでの磁化は120emu/gであった。

【0034】上記被覆膜の被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、そのピーク波長での反射率および被覆膜の屈折率、膜厚を下記の方法で測定した。

(1) 分光反射曲線は、日本分光製、積分球付分光光度計で粉体試料をガラスホルダーに詰め、その反射光を測定した。測定方法は J I S Z 8 7 2 3 ( 1 9 8 8 ) により、測定した。

(2) 屈折率と膜厚は、異なる条件で作製した、膜厚の試料の分光反射曲線測定結果を、干渉の式に基づく機器\*

表 1

被覆層	屈折率	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	反射率 (%)
第 1 層 シリカ膜	1. 4 5	7 5	—	—
第 2 層 チタニア膜	2. 1	5 0	4 4 5	4 0

### 【 0 0 3 6 】 実施例 2

#### 1 層目：シリカコーティング

B A S F 製カーボニル鉄粉（平均粒径 1. 8  $\mu$ m） 1 0 g をエタノール 1 0 0 m l 中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 5 5  $^{\circ}$ C に保持した。これにシリコンエトキシド 6 g とアンモニア水（2 9 % 濃度） 6 g および水 8 g を添加し、攪拌しながら 2 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、7 0 n m になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 1 1 0  $^{\circ}$ C で 3 時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 6 5 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間施し、シリカコート粉体 B<sub>1</sub> を得た。得られたシリカコート粉体 B<sub>1</sub> の分散状態は非常に良かった。

#### 【 0 0 3 7 】 2 層目：チタニアコーティング

加熱処理後再度、得られたシリカコート粉体 B<sub>1</sub> 1 0 g に対しエタノール 2 0 0 m l を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 5 5  $^{\circ}$ C に保持した。これにチタンエトキシド 4. 7 g を加え攪拌する。これにエタノール 3 0 m l と水 8. 0 g の混合溶液を 6 0 分間かけて滴下した後、2 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、4 5 n m になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 1 1 0  $^{\circ}$ C で 3 時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 6 5 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間施し、シリカ・チタニアコート粉体 B<sub>2</sub> を得た。得られたシリカ・チタニアコート粉体 B<sub>2</sub> は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。シリカ・チタニアコート粉体 B<sub>2</sub> は鮮やかな青紫色であった。上記被覆膜の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を測定した。

#### 【 0 0 3 8 】 3 層目：シリカコーティング

シリカ・チタニアコート粉体 B<sub>2</sub> 1 0 g をエタノール 1 0 0 m l 中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の

\* 計算の曲線とのフィッティングにより求め評価した。

上記第 1 ~ 2 層の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

【 表 1 】

温度を 5 5  $^{\circ}$ C に保持した。これにシリコンエトキシド 6 g とアンモニア水（2 9 % 濃度） 6 g および水 8 g を添加し、攪拌しながら 2 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、7 5 n m になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 1 1 0  $^{\circ}$ C で 3 時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 6 5 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間施し、シリカ・チタニアコート粉体 B<sub>2</sub> を得た。得られたシリカ・チタニアコート粉体 B<sub>2</sub> の分散状態は非常に良かった。

#### 【 0 0 3 9 】 4 層目：チタニアコーティング

加熱処理後再度、得られたシリカコート粉体 B<sub>2</sub> 1 0 g に対しエタノール 2 0 0 m l を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 5 5  $^{\circ}$ C に保持した。これにチタンエトキシド 5. 5 g を加え攪拌する。これにエタノール 3 0 m l と水 8. 0 g の混合溶液を 6 0 分間かけて滴下した後、2 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、5 3 n m になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 1 1 0  $^{\circ}$ C で 3 時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 6 5 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間施し、シリカ・チタニアコート粉体 B<sub>3</sub> を得た。得られたシリカ・チタニアコート粉体 B<sub>3</sub> は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。シリカ・チタニアコート粉体 B<sub>3</sub> は鮮やかな青色であった。得られたブルー系色の粉は球状で、磁場 1 0 k O e での磁化は 7 8 e m u / g であった。上記被覆膜の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を測定した。上記第 1 ~ 4 層の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

表 2

被覆層	屈折率	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	反射率 (%)
第 1 層シリカ膜	1.45	70	—	—
第 2 層チタニア膜	2.1	50	410	40
第 3 層シリカ膜	1.45	75	—	—
第 4 層チタニア膜	2.1	53	430	50

## 【0041】比較例 1

## 1 層目：シリカコーティング

BASF製カーボニル鉄粉（平均粒径  $1.8 \mu\text{m}$ ）10 g をエタノール 100 ml 中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を  $55^\circ\text{C}$  に保持した。これにシリコンエトキシド 6 g とアンモニア水（29%濃度）6 g を添加し、攪拌しながら 8 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、102 nm になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥した。乾燥後回転式チューブ炉を用いて加熱処理を  $650^\circ\text{C}$  で 30 分間施し、シリカコート粉体  $C_1$  を得た。得られたシリカコート粉体  $C_1$  の分散状態は非常に良かった。

## 【0042】2 層目：チタニアコーティング

加熱処理後再度、得られたシリカコート粉体  $C_1$  10 g に対しエタノール 200 ml を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を  $55^\circ\text{C}$  に保持した。これにチタンエトキシド 5 g を加え攪拌する。これにエタノール

30 ml と水 8.0 g の混合溶液を 60 分間かけて滴下した後、8 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、69 nm になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を  $650^\circ\text{C}$  で 30 分間施し、シリカ・チタニアコート粉体  $C_2$  を得た。得られたシリカ・チタニアコート粉体  $C_2$  は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。シリカ・チタニアコート粉体  $C_2$  はグリーン色であった。得られたグリーン色の粉は球状で、磁場 10 kOe での磁化は  $112 \text{ emu/g}$  であった。上記被覆膜の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を測定した。上記第 1～2 層の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を表 3 に示す。

## 【0043】

## 【表 3】

表 3

被覆層	屈折率	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	反射率 (%)
第 1 層シリカ膜	1.45	102	—	—
第 2 層チタニア膜	2.1	69	554	37

## 【0044】

【発明の効果】本発明のブルー色系顔料及びその製造方法により、顔料、粉末冶金、窯業原料、電子工業などの原料となるブルー色系複合原料粉体を、染料や顔料を用いずとも製造することができ、得られたブルー色系顔料はカラーインキ用顔料およびプラスチック・紙用フィラーに用いられている従来の顔料にとって代わる優れた性能を保持し、長期保存においても安定な色調の顔料粉体を提供することができる。分散性が良好で、干渉反射が

大きく、鮮明な色を可能とするものであり、また、基体粒子を用途、目的により、変えることができ、例えば、基体を磁性体にとすると、磁性トナーとなり、誘電体または導電体とすると、インクジェットプリンター、静電記録装置等のインクの顔料を提供でき、産業界に寄与するところ大である。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】ブルー色系に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示すグラフである。

【図 1】

